

④ 日本国特許庁 (JP)
 ④ 公表特許公報 (A)

④ 特許出願公表
 昭59-500322

④ Int. Cl.³
 C 10 M 1/32
 C 10 L 1/22

識別記号

庁内整理番号
 2115-4H
 6561-4H

④ 公表 昭和59年(1984)3月1日

部門(区分) 3(3)
 審査請求 有
 予備審査請求 未請求
 (全 8 頁)

④ 燃料及び潤滑用組成物

④ 特 願 昭57-501700
 ④ 出 願 昭57(1982)4月19日
 ④ 翻訳文提出日 昭58(1983)4月28日
 ④ 国 際 出 願 PCT/US82/00496
 ④ 国際公開番号 WO 83/03616
 ④ 国際公開日 昭58(1983)10月27日
 ④ 発 明 者 パベイ・アンドリュース・ジョージ
 アメリカ合衆国63011ミズリー州マンチ
 エスター・ラスティツク・マノー・サー

④ 発 明 者 クル897
 オブライエン・ジョセフ・ピーター
 アメリカ合衆国63122ミズリー州カーク
 ウッド・ウエスト・ジユウエル・アベニ
 ュー713
 ④ 出 願 人 エドウィン・クーバー・インコーポレー
 テッド
 アメリカ合衆国63104ミズリー州セント
 ・ルイス・サウス・ブロードウェイ1525
 ④ 代 理 人 弁理士 浅村峰 外3名
 ④ 指 定 国 JP

説 明 書

1 内燃機関のクランクケース内で用いるように配
 置された潤滑油組成物であつて、該組成物が大量の
 の潤滑油と小割合の潤滑油組成物の混合物である
 シンセチカル潤滑油とドロカルビルスタンインイ
 ドを含む、該ドロカルビルが約12〜36個の炭素原
 子を含む、そして該スタンインイドがアンモニアと
 脂肪酸 C₁₂₋₂₆ ヒドロカルビル酸とを反応させ
 て対応するスタンインイドを形成し、次いでそのス
 タンインイドとアルキルアルデヒドとを反応させて前記
 の N-ヒドロキシメチル脂肪酸とドロカルビルスタン
 インイドを形成することによつて製造されたものであ
 ることを特徴とする潤滑油組成物。

2 前記潤滑油組成物が、合成炭化水素油及びそれら
 の混合物から選ばれたものである潤滑油組成物の第1項の
 潤滑油組成物。

3 前記ドロカルビルが約12〜24個の炭素原
 子を含むアルキル酸である潤滑油組成物の第1項又は第
 2項の潤滑油組成物。

4 前記ドロカルビルがオクタデカニルである潤
 滑油組成物の第1項又は第2項の潤滑油組成物。

5 内燃機関のクランクケース内で用いる潤滑油に
 添加するのに適した炭化水素油であつて、該炭化水
 素油が潤滑性の N-ヒドロキシメチル脂肪酸とドロカルビ

ルスタンインイドを含む、該スタンインイドがアンモ
 ニアと脂肪酸 C₁₂₋₂₆ ヒドロカルビル酸とを反応させ
 て対応するスタンインイドを形成し、次いでそのス
 タンインイドとアルキルアルデヒドとを反応させ
 ば前記の N-ヒドロキシメチル脂肪酸とドロカルビ
 ルスタンインイドを形成することによつて製造された
 ものであることを特徴とする潤滑油組成物。

6 前記ドロカルビルが約12〜24個の炭素原
 子を含むアルキル酸である潤滑油組成物の第5項の潤滑
 油組成物。

7 前記アルキル酸がオクタデカニルである潤滑
 油組成物の第5項の潤滑油組成物。

8 炭化水素油の潤滑油組成物の N-ヒドロキシメ
 チル脂肪酸とドロカルビルスタンインイドを含む、内
 燃機関で用いるのに適した炭化水素油組成物であつて、
 該ドロカルビルが約12〜36個の炭素原子を含む、
 該スタンインイドがアンモニアと脂肪酸 C₁₂₋₂₆ ヒ
 ドロカルビル酸とを反応させて対応するスタン
 インイドを形成し、次いでそのスタンインイドとア
 ルキルアルデヒドとを反応させて前記の N-ヒドロキシ
 メチル脂肪酸とドロカルビルスタンインイドを形成す
 ることによつて製造されたものであることを特徴とす
 る炭化水素油組成物。

典型的な樹脂は、ローエ アンド ハース社 (Rohm and Haas Company) から販売されているアンバーリ
スト (Aberlyst) 15、XM-1000 及び XM-
1010 (登録商標) である。樹脂は α-オレフィンの
異性化にこの種の樹脂を用いることについては、米国
特許第 4,108,889 号明細書に記載されている。

適当な C_{12} - C_{18} 炭化水素ヒドロカルビルスチレンイミ
ドをホルムアルデヒドと反応させると、従って、こ
れらの遊離剤を容易に脱離することができる。以下、
例をあげて代表的な炭化水素の製造法を説明する。

例 1

本例においては、ヒドロカルビルスチレンイミドの
製造法を示す。

185g のオクタデカニル無水と 10g の炭を反応器に
入れた。60℃ に加熱してこれを溶解し、 H_2 を注入
した。加熱反応が起り、付加的な加熱を行って温度
を 160℃ に上げた。反応が停止した後、29" Hg 減
圧下に生成物を 180℃ に加熱して揮発物を除去した。
生成物はオクタデカニルスチレンイミドであった。

例 2

1g のヘプタリンと 550g のオクタデカニルスチレ
ンイミドを反応器に入れた。攪拌しながら混合物
を 70℃ に加熱し、3.6g のホルムアルデヒド水溶液
13.7g と重量 2.2g との混合物を加えた。この混合
物を適度下で 4 時間攪拌した。次に 300g の水を加

え 3.25g を別の反応器に入れた。これを適度下 165
℃ に加熱した後、アンモニアを注入して温度を 180
℃ に上げた。加熱が停止するまでアンモニアの注入を
続けた。適度下で混合物を 170℃ に加熱して水を除去
し、異性化されたオクタデカニルスチレンイミドを得た。
例 2 におけるごとく、このものをホルムアルデヒド
と反応させてローヒドロカシメタル異性化オクタデ
カニルスチレンイミドを得ることができる。

例 3

1005g の無水ローエイコセンと 187g のアン
バーリスト 15 (水分 5%) とを反応器に入れた。混
合物を適度下 110~125℃ に 4 時間加熱した。生
成物は 3.3g のエイコセン二量体を含む内部不均和の
エイコセンであった。

上記の異性化されたエイコセン 540g とヘプタ
リン 200cc とを別の反応器に入れた。安定剤として 3.1
g のトリ-(3,5-ジ-ロ-ブチル-4-ヒドロキ
シベンジル)メタレンを加え、混合物を 210℃ に
加熱した。約 2.5 時間かけて加熱した。その後、減
圧 2.10℃ に置いて未反応の無水マレイン酸を除去し
て異性化されたエイコセン無水とだけを得た。

この異性化されたエイコセン無水とだけ 570g
を別の反応器に入れた。これを 160℃ に加熱し、
アンモニアの注入を開始した。温度が 175℃ に上昇

特許 59-500322 (9)

してから樹脂で混合物を中和した。水相層を分離して
除いた後、有機層に 500cc のメタノールを加え、固
体で混合物を洗った。有機層を分離し、ヘプタリン、メ
タノール及び残留水分を容易に除去して生成物として、
ローヒドロカシメタル-ローオクタデカニルスチレン
イミドを得られた。

例 4

1000g のローオクタデカニルを反応器に入れた。
これに 187g のアンバーリスト 15 (水分 5%) を
加えた。適度下で混合物を攪拌し、120℃ に 3 時間
加熱した。異性化された生成物は 3.6 重量部のオレフ
イン二量体を含み、残りは C_{18} 内部オレフィンであつた。
生成物を真鍮から分離した。

上記の異性化された C_{18} オレフィン 550g とヘプ
タリン 500cc とを別の反応器に入れた。ヘプタリンは
攪拌装置によつて水分を除去してある。次に安定剤
のトリ-(3,5-ジ-ロ-ブチル-4-ヒドロキ
シベンジル)メタレンを 2.4g 加えた。混合物を適度
下 225℃ に加熱した。次に 2.5 時間かけて 160g
の無水マレイン酸を加えた。さらに混合物
を 2 時間 225℃ で攪拌した後、反応混合物を 200
℃ に保ちながら 30" Hg の減圧下で無水マレイン酸
を除去した。生成物は炭として C_{18} アルカレン類
とだけ得られた。

上記の異性化されたオクタデカニル無水とだけ 5

した。温度の低下が起ると、175℃ でアンモ
ニアの注入を開始した。次いで約 30" Hg の減圧に
して水とアンモニアとを除去した。前記のアンモニアを
注入することにより、残留無水物を容易に除いた。それ
以上反応が起らなくなつた時点において、30" Hg 減
圧 170℃ でアンモニアをストリッピングして異性化さ
れたエイコセンスチレンイミドを得た。このものを
例 2 におけるごとくホルムアルデヒドと反応させると、
ローヒドロカシメタル異性化エイコセンスチレンイ
ミドが形成される。

例 5

C_{18} ~ C_{16} α-オレフィン混合物 1000g を反応
器に入れた。例 4 における手順に従つてこのオレフ
イン混合物を異性化した。

上記の異性化されたオレフィン 485g (2モル)
を別の容器に入れた。30" Hg 減圧下 100℃ にこ
れを加えて水を除去した。次いでこれに 2.4g のトリ
-(3,5-ジ-ロ-ブチル-4-ヒドロキシベンジ
ル)メタレンを加えた。混合物を適度下 225℃ に
加熱し、次に 152g の無水マレイン酸を 3 時間
かけて加熱した。混合物を 225℃ で 30 分攪拌し、
無水マレイン酸をさらに 50g 追加して加えた。この
混合物を 225℃ で 30 分攪拌した後、30" Hg 減
圧 200℃ に置いて未反応の無水マレイン酸を除去し
た。

9

上記の異性化された $C_{10} \sim C_{18}$ アルケル硫酸とはくばり 98% を別の反応釜に入れた。140℃でアンモニア投入を開始したところ145℃に温度が上昇した。アンモニアがそれ以上段階されなくとも、130℃でアンモニア投入を続けた。次に混合物を180℃に加熱して水とアンモニアとを密着し、異性化された $C_{10} \sim C_{18}$ アルケルオステレンイドを得た。例2におけるごとく、このものをホルムアルデヒドと反応させることにより、 β -ヒドロキシステレンイド形成 $C_{10} \sim C_{18}$ α -オレフィンオステレンイドを形成することが出来る。

最終の β -ヒドロキシステレンイドを原料を用いて上記の一般的手順を断続することにより、別の添加剤を製造することが出来る。

これらの添加剤は、クランクケース内の潤滑油で添加されるとエンジンの摩耗を低減する能において潤滑油に添加される。有用な濃度は0.05〜3重量%である。さらに好ましい範囲は0.1〜1.5重量%である。

上記の説明から、本発明によつて改良されたクランクケース潤滑油の提供されることがわかる。従つて、本発明の一つの態様は、内燃機関のクランクケース潤滑油として配合された改良モータ油組成物であつて、本発明の添加剤が、エンジンの燃料消費量を低減させるのに充分な量で該クランクケース油に含まれていることを特徴とするモータ油組成物である。

11

マデネンウム、アルカリールスルホン酸マデネンウム、石油スルホン酸バリウム、アルカリールスルホン酸バリウム等を含む。

鉱油にはガルフコースト、中央大陸、ペンシルバニア、カリホルニア、アラバマその他を製造するすべての源泉からの原油から精製された所産物であるものが包含される。鉱油の処理には種々の精製精製方法を用いることができる。

合成油には炭化水素台成油と合成エステルとの両方が包含される。有用な合成炭化水素油には、好適な組成を有する α -オレフィンの数枝ポリマーが包含される。特に有用なのは、 α -ジセン三量体のような $C_{10} \sim C_{18}$ α -オレフィンの水素化炭化オリゴマーである。同様に、ジシメンベンゼンのような好適な組成を有するアルキルベンゼンを含むことができる。

有用な合成エステルには、モノカルボン酸及びポリカルボン酸を及び β -アルカンール及びポリオールとのエステルが包含される。典型的な例はジシメンアジペート、トリシメンアジペート、トリシメンアジペート、ペンタエリトリール、テトラプロエート、ジ(2-エチルヘキシル)アジペート、ジラウリルセバート等である。モノ-及びジカルボン酸と一価及び多価アルコールとを用いて作られた複合エステルも用いることができる。

鉱油と合成油とのブレンドは特に有用である。例え

10

特許59-500322(4)

は、好ましい組成においては、このように改良モータ油に無添加剤、ジアルキルジチオホスホン酸、及び石油スルホン酸又はアルカリールスルホン酸(例えばアルキルベンゼンスルホン酸)のアルカリ土類金属塩も含まれる。

これらの添加剤は、鉱油中、又は内燃機関のクランクケース内で用いるのに適した組成を有する合成油中で用いることができる。クランクケース潤滑油は99℃において粘度0.000015605 mPa・s/秒までの粘度を有する。本発明に於いて、内燃機関のクランクケース内で用いるように配合された潤滑油組成物は本添加剤を加え、添加剤は油中の潤滑性を高めるように機能する。火花点火エンジン及びディーゼルエンジンのいずれにおいても、同じような性能の改善が得られた。

本発明のクランクケース潤滑油はSAE 40までの粘度を有する。この種のモータ油は、例えばカモロウ(30w)40又はSAE 50 50のようにより0°及び90℃に於ける粘度によつて分類されることがある。

本発明のクランクケース潤滑油は、本発明の添加剤に於いて β -ヒドロキシステレンイドを主成分として、さらにそれを同定することができる。同様に、これらのクランクケース潤滑油はアルカリ土類金属スルホネート、例えば石油スルホン酸カルシウム、アルカリールスルホン酸カルシウム、石油スルホン酸

は、水素化された α -ジセン三量体10〜25重量%と、0.0000321 mPa・s/秒(37.8 cP)の粘度75〜90重量%とをブレンドすることにより、潤滑油組成物が得られる。同様に、約10〜25重量%のジ(2-エチルヘキシル)アジペートと好適な組成の鉱油とのブレンドも使用可能な潤滑油である。また合成炭化水素油と合成エステルとのブレンドも用いる。鉱油と合成油とのブレンドは、粘度を下げて過剰な潤滑性を示すことがないので、低粘度油(例えばSAE 50 20)を製造するのに特に有用である。

さらに好ましい潤滑油組成物には、本発明の添加剤と組合せられ β -ヒドロキシステレンイドを主成分として、さらにそれを同定することができる。ジアルキルジチオホスホン酸及びジアルカリールジチオホスホン酸の両者から及び混合アルキルアール ZDDP が有用である。典型的なアルキル型の ZDDP は、イソブチルとインブチルとの混合物を含む。ジノルメチルジチオホスホン酸は典型的なアリール型 ZDDP である。0.01〜0.5重量%の量を供給するに充分な ZDDP を用いると良好な結果が得られる。0.05〜0.5重量%の量を供給するような濃度が好ましい。

組成物に用いられる別の添加剤は、アルカリ土類金属石油スルホネート又はアルカリ土類金属スルホネートである。これらの例は石油スルホン酸カルシウム、石油スルホン酸マデネンウム、アルカ

- 4 -

13

リールスルホン酸ペリロム、アルカリールスルホン酸カルツウム又はアルカリールスルホン酸マグネシウムである。中級及び高級は0.0までの過剰値を有する過酸化スルホネートを右側に用いることができる。これは、0.05～1.5重量部、より好ましくは0.1～1.0重量部のアルカリ土類金属を呈するような量で用いられる。最も好ましい範囲においては、石炭スルホン酸カルツウム又はアルカリール（例えばアルキルベンゼン）スルホン酸カルツウムを過剰添加剤に含ませる。

例えばポリアルケルメタクリレート型又はエチレン-プロピレンコポリマー系の過酸化剤向上剤を含ませることができる。同じくメタクリレンジエン系向上剤又はメタクリン-アクリレートコポリマーを用いることができる。ホスホ酸化ポリインブタレンのアルカリ土類金属塩が有用である。

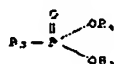
最も好ましいランタノース油は、無灰分酸剤、例えばテトラエチレンペンタミンのようポリエチレンポリアミンのポリオレフィン酸エステルアミド及びエタニンアミドを含む。ポリオレフィン系スタンプ酸剤は、800～5,000の分子量を有するポリインブタレン誘導体であるのが望ましい。この種の無灰分酸剤については、米国特許第3,172,892号及び同第3,219,666号各明細書に記載されている。

他の有用な無灰分酸剤は、1～40炭

同第3,600,372号、同第3,634,515号、同第3,697,574号、同第3,703,536号、同第3,704,309号、同第3,725,480号、同第3,726,882号、同第3,756,337号、同第3,756,665号、同第3,756,955号、同第3,792,202号、同第3,798,165号、同第3,798,247号及び同第3,803,057号各明細書に記載されている。

上記のマンニツト分酸剤を酸と反応させ、改質された炭素性炭を有する過酸化剤を形成することができる。

本発明の過酸化剤をホスホネート添加剤と組合せてランタノース油溶液中に用いると、きわめてすぐれた結果が得られる。好ましいホスホネートはジ-01-アルケル C12-36 アルケル又はアルケルホスホネートである。これらの化合物は、構造：



（式中、R₃は12～36炭の炭素原子を含む脂肪族炭化水素であり、そしてR₄及びR₅は1～4炭の炭素原子を含む脂肪アルキル基から独立に選ばれるものとする）を有している。これらの過酸化剤（oxidative）の代表的な例を次に示す：

ジアルケルオクサランホスホネート

14

特開59-581322(5)

の炭素原子を含む一価又は多価アルコールのポリオレフィンとはく酸エステルである。この種の分酸剤は、同特許第3,381,022号及び同第3,522,179号各明細書に記載されている。

同じく、アルカノール、アミン及び（又は）アミノアルカノールを用いて製造されたポリオレフィン酸塩とはく酸の塩合エステル/アミドは、無灰分酸剤の有用な塩類を代表するものである。

スタンプアミド、イミド及び（又は）エステル型の無灰分酸剤は、酸塩のような炭素化合物と反応させて過酸化剤とすることができる。同じく、スタンプアミド、イミド及び（又は）エステルをアルキルオキサイド、例えばエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドと反応させてオキソアルキル化することができる。

他の有用な無灰分酸剤には、ポリオレフィン酸エステル、カルムアルミド及びポリエチレンポリアミンのマンニツト結合炭素化合物が含まれる。このポリオレフィンエステルは、ポリインブタレン系の分子量が800～5,000であるポリインブタレン酸エステルであるのが望ましい。好ましいポリエチレンポリアミンはテトラメチレンペンタミンである。この種のマンニツト無灰分酸剤の詳細については、米国特許第3,368,972号、同第3,413,567号、同第3,442,808号、同第3,448,047号、同第3,539,635号、同第3,591,598号、

ジアルケルオクサランホスホネート

ジアル2-ニアルゲルホスホネート

エチルプロピル 1-ニアルヘキサゲルホスホネート

ニアルエチルオクサランホスホネート

ニアルゲルエチコシルホスホネート

ジニアルヘキサトリコシルホスホネート

これらのホスホネート内添加剤を使用するに当たっては、炭素の少量が必要とされるにすぎない。有用な範囲は、配合油を基準にして0.005～0.75重量部である。さらに好ましい量は0.05～0.5重量部である。

過酸化剤を炭素性炭に付与する本発明による過酸化剤の製造法への好ましい添加剤は、過酸化剤パッケージの形で行うことである。これらは炭素性炭に付与された炭素性炭であつて、炭素性炭は炭素性炭、本発明の過酸化剤及び他の公知添加剤の混合物が得られるものである。例えば、もし所望の使用水油が0.2重量部であり、そして過酸化剤90部に対して過酸化剤パッケージ10部を加えて炭素性炭を調製するとするならば、本発明の過酸化剤2.0重量部を過酸化剤パッケージに含ませればよい。

この種の過酸化剤パッケージは、本発明の過酸化剤の炭素性炭の無灰分酸剤を過剰含んでいる。さらに炭素性炭に過酸化剤、ジアルケルオクサランホスホネート、アルカリ土類金属炭化水素ホスホネート（中級もしくは過酸化剤）、アルカリ土類金属炭化水素ホスホネート（中級もしくは

品名	数量
赤糖	1.1
Y = ヒドロキソチン	4.8
赤糖	--
N = ヒドロキソエチル	5.4
赤糖	--
Y = ヒドロキソメチル	8.1
赤糖	--
Y = ヒドロキソプロピル	8.1
赤糖	--
N = ヒドロキソエチル	6.6
赤糖	--
N = ヒドロキソメチル	7.2
赤糖	--
Y = ヒドロキソメチル	10.8
赤糖	--
Y = ヒドロキソメチル	11.2
赤糖	--

1. 50% 活性生成物で濃度 0.3 重量%
2. 100% 活性生成物で濃度 0.1 重量%
3. 50% 活性生成物で濃度 0.6 重量%
4. 100% 活性生成物で濃度 0.8 重量%

上記の結果は、同じ0.15重量%を基準にして比較した場合、平与厚系炭素が下記のとおりであること
を示すものである！

REF ID: A59-500322 (8)

β-ヒドロキシノナン	8.1 倍
β-ヒドロキシデカン	5.1 倍
じ0.3重量を溶解性にしては取すると 平均収率は約7割のとおりである：	
β-ヒドロキシノナン	10.8 倍
β-ヒドロキシデカン	7.0 倍

同じ0.3重量%を基準として比較すると、生成物の平均分子量は図1に示す通りである：

0.5重量百分の塩酸に於ける右液のpHはドロマ
シタルキタダサユルヌランイドの物質(改良
8.1%)が、2分の1濃度(0.5重量%)に於ける列
取ニドロマシタルキタダサユルヌランイ
ドースタンムアール陰生植物の材料(改良3.0%)
よりも大なることは、特記に於ける関係図から
ある。

西 德 國 美 國 日

[illegible]